

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

11 N° de publication : 2.140.977  
 (A n'utiliser que pour  
 le classement et les  
 commandes de reproduction.)

21 N° d'enregistrement national : 71.38461  
 (A valoir pour les paiements d'annuités,  
 les demandes de titres officiels et toutes  
 autres correspondances avec l'IN.P.I.)

# 16 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
 PUBLICATION

22 Date de dépôt : 28 octobre 1971, à 16 h 8 mn.  
 Date de la décision de délivrance : 28 décembre 1972.  
 Publication de la délivrance : B.O.P.I. - «Littas» n. 3 du 19-1-1973.

51 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 f 1/00//A 81 k 7/00; B 01 f 3/00, 17/00;  
 C 08 f 15/00.

71 Déposant : Société anonyme dite : L'ORÉAL, résidant en France.

73 Titulaire : *idem* 71

74 Mandataire : Michel Nony, Conseil en brevets d'invention, 1, rue de Stockholm, Paris (8).

54 Procédé de préparation de polymères séquencés, produits obtenus à l'aide du procédé et compositions cosmétiques les contenant.

72 Invention de : Papan Toniou et Mme Mandjani.

33 32 31 Priorité conventionnelle :

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15°)

La présente invention est relative à un nouveau procédé de préparation de polymères séquencés.

Par polymères séquencés, on entend des polymères dont les motifs monomères le constituant sont regroupés par espèces, ces groupements étant définis sous la dénomination de "séquences".

Lorsque les polymères séquencés comportent deux séquences différentes constituées chacune à partir de monomères identiques, ceux-ci sont appelés polymères "biséquencés" et la distribution des motifs sur la chaîne polymérique peut être alors représentée de la façon suivante :

AA...AA-BB...BB

Par contre, lorsque les polymères comportent trois types de séquences différentes constituées chacune à partir de monomères identiques, ceux-ci sont alors appelés polymères "triséquencés" et la distribution des motifs monomères sur la chaîne polymérique est alors représentée de la façon suivante :

AA... AA-BB... BB-CC... CC

Jusqu'à présent les polymères séquencés de ce type ont été préparés par un procédé classique dont on va rappeler ci-dessous les principales conditions et étapes.

Parmi les conditions requises pour la préparation des polymères séquencés selon le procédé classique, il faut en particulier mentionner les suivantes :

1°/ La polymérisation doit être initiée à l'aide d'un catalyseur dit "anionique" qui est en général un métal appartenant au premier groupe du tableau périodique des éléments tels que le lithium, le sodium, le potassium, etc... ou des composés organiques de ces métaux. On peut par exemple citer des composés tels que le diphenyl-méthyl-sodium, le fluorényl-lithium, le fluorényl-sodium, le naphthalène-sodium, le naphthalène-potassium, le naphthalène-lithium, le tétraphényl-disodiodbutane, le phényl-isopropyl-potassium.

Dans le procédé classique le choix des catalyseurs de polymérisation revêt une très grande importance, car il permet de déterminer la structure du polymère séquencé.

2°/ La réaction de polymérisation doit être effectuée dans des solvants aprotomiques tels que par exemple le benzène, le tétrahydrofurane, le toluène, etc..., ces solvants devant être rigoureusement anhydres.

3°/ La réaction de polymérisation doit être effectuée en

l'absence totale de toute trace d'oxygène et c'est la raison pour laquelle il importe que la polymérisation soit effectuée sous atmosphère d'azote.

- 5 4°/ La réaction doit en général être effectuée à une température excessivement basse de l'ordre de -50 à -70°C.

Les différentes étapes du procédé classique de préparation des polymères séquencés peuvent être résumées de la façon suivante :

- 10 a) On prépare tout d'abord une solution du catalyseur dans le solvant choisi pour la polymérisation.

b) On ajoute à la solution du catalyseur dans le solvant la quantité déterminée d'un des monomères devant conduire à une des séquences après homopolymérisation de ce monomère.

- 15 c) Après formation de cette séquence, on introduit la quantité choisie de l'autre monomère devant conduire à la formation de l'autre séquence.

d) On désactive alors la réaction de polymérisation à l'aide d'un inhibiteur tel que par exemple le méthanol.

- 20 Comme on peut le constater, le procédé classique d'obtention des polymères séquencés nécessite de grandes précautions et de nombreuses manipulations qui le rendent difficilement applicable au stade industriel.

De plus ce procédé ne peut être mis en oeuvre à partir de monomères comportant des hydrogènes mobiles.

- 25 En effet, dans le procédé classique, le catalyseur est un métal du premier groupe du tableau périodique des éléments ou un composé organique de ces métaux de telle sorte que les monomères à hydrogène mobile fixent le métal et dès lors rendent totalement inactif le catalyseur.

- 30 En conséquence, le procédé classique utilisant un catalyseur anionique ne permet pas la préparation de polymères séquencés à partir de monomères à hydrogène mobile.

- Par monomères à hydrogène mobile, on entend soit les monomères dont le carbone en  $\alpha$  de la fonction carbonyle n'est pas substitué soit des monomères comportant des fonctions alcool ou acide carboxylique libre.

- La Société demanderesse vient de mettre au point un nouveau procédé de préparation de polymères séquencés d'une mise en oeuvre simple et peu onéreuse applicable à tous types de monomères et en particulier applicable aux monomères présentant dans
- 40

leurs molécules des hydrogènes mobiles.

5 Ce nouveau procédé de préparation de polymères séquencés est essentiellement caractérisé par le fait que l'on effectue tout d'abord l'homopolymérisation partielle d'une quantité  
donnée d'un premier monomère en présence d'un catalyseur radicalaire ou d'un catalyseur d'oxydo-réduction; que l'on ajoute ensuite au mélange réactionnel une quantité donnée d'un second monomère; que l'on poursuit la réaction par copolymérisation desdits premier et second monomères; que l'on élimine ensuite du mélange  
10 réactionnel la quantité restante dudit premier monomère et qu'on achève la réaction par homopolymérisation dudit second monomère.

Selon le procédé tel qu'il vient d'être défini ci-dessus, il est possible d'obtenir des polymères séquencés d'un type particulier que l'on dénommera par la suite "polymères biséquences mixtes" dont la structure peut être représentée de la façon suivante :  
15

AAA...AAA-BAB...ABA-BBB...BBB

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, il est possible au cours de l'homopolymérisation du second monomère d'ajouter dans le mélange réactionnel une quantité donnée  
20 d'un troisième monomère, de poursuivre alors la copolymérisation du second et du troisième monomères, d'éliminer ensuite du mélange réactionnel la quantité restante du second monomère et d'achever alors la réaction par homopolymérisation du troisième monomère.  
25

Selon ce mode de réalisation particulier de l'invention, on obtient ainsi des polymères séquencés que l'on dénommera par la suite "polymères triséquences mixtes" qui peuvent être représentés de la façon suivante :  
( )

30 AAA...AAA-BAB...ABA-BBB...BBB-BBC...ECB-CCC...CCC

Selon une variante de ce mode de réalisation de l'invention, au cours de l'homopolymérisation du troisième monomère, on ajoute une quantité donnée d'un nouveau monomère et l'on poursuit la réaction jusqu'à l'homopolymérisation de ce nouveau monomère. Une telle opération peut être répétée autant de fois qu'on  
35 le désire, ceci afin d'obtenir les polymères "polyséquences mixtes" que l'on recherche.

Parmi les catalyseurs radicalaires permettant d'initier la réaction de polymérisation selon l'invention, on peut en  
40 particulier citer : l'azo-bis-isobutyronitrile, le peroxyde de

bensoyle, l'hydroperoxyde de cumène et le peroxyde d'acétyle.

Parmi les catalyseurs d'oxydo-réduction utilisables selon l'invention, on peut en particulier citer : le persulfate d'ammonium, le chlorure ferreux, l'eau oxygénée et le bisulfite de sodium.

Le procédé de polymérisation selon l'invention peut être indifféremment réalisé soit en masse soit en solution.

Lorsque la polymérisation est réalisée en masse, le catalyseur est mélangé à une quantité donnée du premier monomère sous forme liquide de façon à amorcer la réaction de polymérisation.

A un temps donné, qui peut être facilement déterminé par une étude préalable de la cinétique d'homopolymérisation de ce monomère, on introduit alors le second monomère en quantité donnée, on laisse poursuivre la réaction de copolymérisation jusqu'à un temps donné qui peut également être facilement déterminé par une étude cinétique de la copolymérisation du premier et du second monomère, ce temps peut être très variable car il dépend de la vitesse relative de copolymérisation des deux monomères devant conduire à la formation du copolymère premier monomère/second monomère.

A ce temps donné, on introduit alors dans le mélange réactionnel un solvant du premier monomère, ceci de façon à pouvoir extraire du mélange réactionnel le premier monomère en excès. Après cette extraction la réaction de polymérisation est poursuivie, ce qui permet au second monomère de s'homopolymériser et conduire ainsi à un polymère "hétérogène mixte".

Dans ce procédé de polymérisation en masse, le second monomère doit être soluble dans le mélange premier monomère et homopolymère de ce monomère. De plus, il importe que le solvant permettant d'extraire le premier monomère ne soit pas un solvant du second monomère et du polymère déjà formé.

Le procédé de polymérisation selon l'invention peut être également réalisé en solution.

Dans ce procédé de polymérisation en solution le premier monomère est mis en solution dans un solvant approprié en présence d'un catalyseur permettant d'amorcer la réaction de polymérisation. A un temps donné qui peut être déterminé comme dans le procédé en masse, on ajoute alors le second monomère et l'on extrait ensuite à l'aide d'un solvant à un temps également donné,

facilement déterminable comme dans le procédé en masse, l'excès de premier monomère. On poursuit alors la polymérisation de façon à homopolymériser le second monomère.

5 Selon ce procédé, on obtient également un polymère "bi-séquéncé mixte".

Dans ce procédé de polymérisation en solution, le second monomère doit être soluble dans le mélange constitué par le solvant, le premier monomère et l'homopolymère du premier monomère déjà formé.

10 Le solvant permettant d'extraire l'excès du premier monomère ne doit pas être miscible avec le mélange réactionnel et de plus ne doit pas être un solvant du second monomère et du polymère déjà formé.

15 En général, il est préférable de réaliser plusieurs extractions à l'aide du solvant de façon à éliminer en totalité du mélange réactionnel le premier monomère en excès.

Comme on peut donc le constater d'après les formules données précédemment, les polymères séquéncés dits "polymères séquéncés mixtes", selon l'invention, comportent entre chaque séquence d'homopolymère au moins une séquence constituée par co-polymérisation du premier monomère et du second monomère. Cette séquence comme ceci a d'ailleurs été indiqué peut être de longueur variable et dépendra avant tout de la vitesse relative de copolymérisation des monomères.

25 Cette séquence intermédiaire (copolymère du premier monomère et du second monomère) est indispensable pour assurer la liaison entre la séquence homopolymère du premier monomère et la séquence homopolymère du second monomère.

30 En effet, la Société demanderesse a constaté que si l'on éliminait totalement l'excès du premier monomère et que l'on ajoutait ensuite le second monomère, il ne pouvait en aucun cas y avoir fixation de la deuxième séquence sur la première séquence et que l'on obtenait en fait un mélange de l'homopolymère du premier monomère et de l'homopolymère du second monomère.

35 En effet, l'addition du solvant d'extraction dès la formation de l'homopolymère du premier monomère inactive totalement sa réactivité alors que par addition de ce même solvant après formation d'une partie du copolymère premier monomère/second monomère le polymère conserve sa réactivité et est apte dès lors  
40 à assurer la liaison d'une séquence constituée par l'homopolymère

du second monomère.

Pour réaliser l'extraction du premier monomère, il importe de choisir un solvant approprié qui en aucun cas ne doit être miscible avec le solvant de polymérisation et qui de plus  
5 ne doit être un solvant du second monomère et du polymère déjà formé.

L'élimination du premier monomère après formation du copolymère premier monomère/deuxième monomère permet donc d'éviter d'avoir au cours de la suite de la polymérisation une répartition  
10 statistique du premier monomère qui conduirait dès lors à un copolymère du type :



sans qu'il y ait formation d'une séquence de l'homopolymère B.

Comme ceci a déjà été précisé, il importe donc qu'à un  
15 temps  $t$  le second monomère soit introduit dans le milieu réactionnel et qu'à un temps  $t'$  le premier monomère soit éliminé.

Le temps  $t$  peut être facilement calculé par une étude cinétique préalable de la polymérisation du premier monomère et  
ceci pour une longueur de chaînes déterminée.

A ce sujet, on rappelle que la longueur des chaînes est  
20 déterminée par la quantité de catalyseur employé. L'étude cinétique devra donc être étudiée avec une quantité de catalyseur permettant d'obtenir la longueur des chaînes désirée.

Si l'on désire obtenir un polymère "bi-séquence mixte"  
25 ayant 40% d'homopolymère A, 20% de copolymère AB et 40% d'homopolymère B, on doit tout d'abord réaliser une étude cinétique de l'homopolymérisation de A et ceci pour une longueur de chaînes déterminée, ce qui permet de calculer par prélèvement le temps  $t$  auquel 40% de monomère A a été homopolymérisé ( $t$  étant le temps  
30 auquel B doit être ajouté).

De même on calcule le temps  $t'$  par une étude cinétique préalable de la copolymérisation de A et de B, le temps  $t'$  étant  
le temps auquel 20 % de copolymère A/B a été formé et ceci pour  
une longueur de chaînes déterminée ( $t'$  étant le temps auquel A  
35 doit être extrait du milieu réactionnel).

Etant donné que le monomère A est extrait au temps  $t'$  celui-ci peut être employé en excès et ceci sans inconvénient.

De même B peut être employé en excès si on arrête la  
réaction de polymérisation par un inhibiteur au temps  $t''$ , ce  
40 temps  $t''$  correspondant dans le cas étudié à la fin de l'homopo-

lymérization de 40% de monomère B.

Le temps  $t''$  peut être calculé de la même façon que  $t$  et  $t'$  par une étude cinétique préalable de l'homopolymérisation de B et ceci pour une longueur de chaînes déterminée.

- 5 Dans le procédé selon l'invention, il importe donc que les cinétiques d'homopolymérisation et de copolymérisation des monomères mis en jeu soient au préalable soigneusement établies.

D'une façon générale la longueur des séquences est fonction de l'utilisation des polymères séquencés mixtes.

- 10 Ces polymères séquencés mixtes trouvent dans la pratique une utilisation en tant qu'émulsionnants en particulier dans les émulsions eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau ou comme agent de dispersion.

- Ces polymères séquencés mixtes comportent en général  
15 deux ou plusieurs séquences en plus de ou des séquences mixtes intermédiaires. Dans un même polymère séquencé, il est en général préférable d'avoir une séquence ou un groupe de séquences ayant un caractère lipophile et une séquence ou un groupe de séquences ayant un caractère hydrophile.

- 20 Parmi les monomères pouvant conduire à la formation de séquences lipophiles on peut en particulier citer : le styrène, le méthyl-6 styrène, le méthacrylate de lauryle, l'acrylate de lauryle, le stéarate de vinyle, le butanoate de vinyle etc...

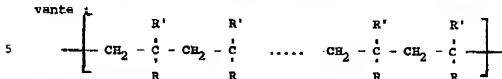
- Failli les monomères pouvant conduire à la formation de  
25 séquences hydrophiles on peut en particulier citer : la vinyl-2 pyridine, son chlorhydrate et son lactate; la vinyl-6 pyridine, son chlorhydrate et son lactate; le paradiméthylaminostyrène, son chlorhydrate et son lactate; le méthacrylate et acrylate de (N, N diméthylamino)-2-éthanol; le méthacrylate et acrylate de (N,N diéthylamino)-2 éthanol, le méthacrylate et acrylate de (N,N diméthylamino)-2 éthylglycol; le méthacrylate et acrylate de (N,N diéthylamino)-2 éthylglycol; l'acide acrylique; l'acrylamide et le méthacrylamide; la N-Vinyl pyrrolidone etc...

- 30 Dans le procédé selon l'invention, le premier monomère peut être indifféremment un monomère à caractère lipophile ou hydrophile.

- La présente invention a également pour objet les polymères  
séquencés obtenus par le procédé selon l'invention et en particulier les "polymères séquencés mixtes" comportant à la fois au moins  
40 une séquence lipophile et au moins une séquence hydrophile.

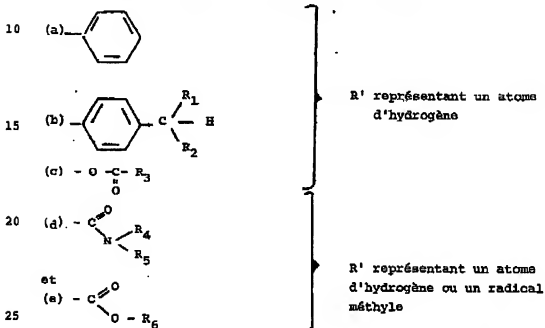


Les séquences lipophiles des polymères séquencés mixtes selon l'invention peuvent être représentées par la formule suivante



dans laquelle :

R est pris dans le groupe que constituent



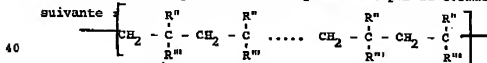
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> identiques ou différents représentent soit un atome d'hydrogène soit un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, R<sub>3</sub> représente un radical alcoyle ayant de 3 à 17 atomes de carbone,

R<sub>4</sub> représente un radical méthyle ou éthyle,

R<sub>5</sub> représente une chaîne hydrocarbonée, saturée ayant de 4 à 18 atomes de carbone,

et R<sub>6</sub> représente une chaîne hydrocarbonée, saturée de 4 à 26 atomes de carbone.

Les séquences hydrophiles des polymères séquencés selon l'invention peuvent être représentées par la formule suivante








dans laquelle :



$R^*$  est pris dans le groupe que constituent :


- (a) - COOH  
 (b) - COO - Y - N  $\begin{smallmatrix} R'_1 \\ R'_2 \end{smallmatrix}$   
 5 (c) - COO - Y - N  $\begin{smallmatrix} R'_1 \\ R'_2 \end{smallmatrix}$  , HX  
 (d) - COONH<sub>2</sub>

$R''$  représentant un  
 atome d'hydrogène ou  
 un radical méthyle

- 10 (e)   
 (f)   
 15 (g)   
 (h)   
 20 (i) 

$R''$  représentant  
 un atome d'hydrogène

- 25 (j) -  N  $\begin{smallmatrix} R'_1 \\ R'_2 \end{smallmatrix}$   
 (k) -  N  $\begin{smallmatrix} R'_1 \\ R'_2 \end{smallmatrix}$  , HX

- 30 et  
 (l) 

35  $R'_1$  et  $R'_2$  identiques ou différents représentent  
 soit un atome d'hydrogène soit un radical alcoyle inférieur  
 ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

Y représente une chaîne hydrocarbonée saturée de 2 à 4  
 atomes de carbone ou une chaîne hydrocarbonée de 2 à 4 atomes  
 de carbone interrompue par des hétéroatomes tels que l'oxygène  
 et le soufre,  
 40

HX représente un acide minéral ou organique pris dans le groupe que constituent : l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide lactique et l'acide acétique.

Lorsque R<sup>n</sup> représente une fonction acide carboxylique, cette fonction peut être neutralisée à l'aide d'une base minérale ou organique telle que l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines, la morpholine, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3, ou encore salifiée sous forme de sel de sodium, de potassium ou de magnésium.

Selon l'invention, les polymères séquencés mixtes sont formés d'environ 20 à 80% en poids d'un monomère lipophile et d'environ 20 à 80% en poids d'un monomère hydrophile.

Les séquences intermédiaires, formées du copolymère monomère lipophile/monomère hydrophile, des polymères séquencés selon l'invention représentent environ 5 à 50 % en poids du poids total du polymère séquencé formé.

La présente invention a également pour objet les compositions cosmétiques sous forme d'émulsions contenant en tant qu'émulsifiant au moins un polymère séquencé mixte tel que défini ci-dessus.

Ces émulsions peuvent être soit du type "eau-dans-l'huile" ou "huile-dans-l'eau". C'est la longueur respective des séquences qui détermine l'utilisation du copolymère séquencé mixte soit comme émulsifiant pour une émulsion huile-dans l'eau soit comme émulsifiant pour une émulsion eau-dans-l'huile.

La proportion d'émulsifiants dans l'émulsion peut varier dans de très larges limites, par exemple de 5 à 20% en poids tandis que la proportion d'eau peut varier d'environ 20 à 75% en poids par rapport au total des constituants.

En général la proportion d'émulsifiants par rapport au mélange huile + cire est au moins égale à 10%.

La proportion du mélange huile + cire par rapport au poids total de l'émulsion selon l'invention est généralement comprise entre 20 et 65 % en poids.

Conformément à cet aspect de l'invention on peut utiliser pour constituer la phase huileuse des émulsions une grande variété de produits tels que :

-des huiles hydrocarbonées, comme l'huile de paraffine, la vaseline filante, le parhydroqualane, les solutions de cire

microcristalline dans l'huile de paraffine et l'huile de Purcellin,

- des huiles animales ou végétales comme l'huile de cheval, la graisse de porc, l'huile d'amande douce, l'huile de callophyllum, l'huile d'olive et l'huile d'avocat, ces huiles étant bien absorbées par la peau mais pouvant donner dans certains cas un rancissement;

- des esters saturés non rancissables et bien pénétrants comme le palmitate d'isopropyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, l'adipate de diisopropyle et les triglycérides des acides octa- et décanoïques.

On peut également ajouter à la phase huileuse des huiles de silicone solubles dans les autres huiles ou encore de l'alcool phényl-éthylrique.

On peut, dans certains cas, pour favoriser la rétention des huiles, utiliser des cires telles que la cire de Carnauba, la cire de Candelilla, la cire d'abeille, la cire microcristalline et l'osokérite.

Comme adjuvants de la phase huileuse, on peut également utiliser des alcools gras à longue chaîne, tels que l'alcool gras de cire d'abeille, le cholestérol, l'alcool de lanoline ou le stéarate de magnésium.

Les émulsions selon l'invention permettent de réaliser les produits cosmétiques les plus divers, tels que crèmes hydratantes, fonds de teint, fards, crèmes fluides, brillantines, produits antisolaires, etc...

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'émulsions "eau-dans-l'huile" et "huile-dans-l'eau" à partir d'émulsionnants constitués par les polymères séquentiels définis ci-dessus.

Ce procédé de préparation est essentiellement caractérisé par le fait que, dans un premier stade, on mélange le copolymère séquentiel à la phase "huile" sous forte agitation et à température d'environ 150°C, puis que, dans un deuxième stade, après avoir refroidi à une température d'environ 80°C le mélange copolymère séquentiel + huile - cire, on y introduit sous agitation forte la phase "eau", additionnée ou non d'acide chlorhydrique, lactique ou acétique, préalablement portée à la même température, après quoi on refroidit le mélange jusqu'à la température ambiante, tout en agitant. En fin d'opération, on peut, pour affiner l'émulsion,

la passer sur un broyeur à cylindres.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention, on va décrire maintenant, à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif des exemples de préparation de polymères séquençés mixtes et donner certains exemples de compositions cosmétiques sous forme d'émulsions.

EXEMPLES DE PREPARATION DE POLYMERES SEQUENCES SELON L'INVENTION

Exemple 1 : Préparation du polymère séquençé 22% polyméthacrylate de diméthylaminoéthyle, 39,5% copolymère méthacrylate de diméthylaminoéthyle/méthacrylate de lauryle, 38,5% polyméthacrylate de lauryle.

Dans un ballon de 3 litres muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote, d'une ampoule à introduction et d'un siphon, on introduit 25 grammes de toluène distillé. On porte alors la température du ballon à 80°C sous azote. Une fois cette température atteinte, on introduit dans le ballon 10 g de méthacrylate de diméthylaminoéthyle distillé contenant 0,1 g d'azo bis isobutyronitrile. 20 minutes après l'introduction du méthacrylate de diméthylaminoéthyle, on introduit alors 5 g de méthacrylate de lauryle. On poursuit alors la polymérisation pendant 20 minutes, temps au bout duquel on introduit alors dans le ballon réactionnel 1800 cc d'eau distillée préalablement amenée à 80°C. Après introduction de l'eau, le mélange est agité vigoureusement pendant environ 1 minute, puis on laisse décanter et l'on soutire alors du ballon réactionnel la phase aqueuse contenant le restant de méthacrylate de diméthylaminoéthyle. De façon à éliminer la quasi totalité du méthacrylate de diméthylaminoéthyle, on lave à nouveau deux fois la phase toluénique avec la même quantité d'eau.

Après la troisième extraction la polymérisation est alors poursuivie pendant 6 heures à 80°C.

La solution toluénique est alors évaporée à sec dans un évaporateur rotatif sous 20 mm de mercure et le résidu obtenu est lavé 3 fois à l'aide de 40 ml de pentane. Le polymère est alors séché, dissous dans 15 ml de tétrahydrofurane et précipité dans 100 ml d'eau distillée.

Le précipité obtenu est alors séché sous vide à 60°C.

On obtient ainsi 5 g de polymère séquençé recherché, ce qui correspond à un rendement de 30% par rapport aux monomères mis en réaction.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère séquencé 30% polyméthacrylate de diméthylaminoéthyle, 30% copolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/méthacrylate de lauryle, 40% polyméthacrylate de lauryle.

- 5 La préparation de ce polymère séquencé est réalisée selon le procédé de l'exemple 1 en partant des mêmes quantités de solvant, de catalyseur et de monomères. Toutefois l'addition du méthacrylate de lauryle doit être effectuée 25 minutes après l'introduction dans le ballon réactionnel du mélange méthacrylate de diméthylaminoéthyle+ catalyseur et l'addition d'eau doit être effectuée 17 minutes après l'introduction dans le ballon réactionnel du méthacrylate de lauryle.
- 10

- Après précipitation et séchage sous vide à 60°C, on obtient le polymère séquencé recherché avec un rendement comparable à celui de l'exemple précédent.
- 15

#### EXEMPLE DE COMPOSITION COSMETIQUE

On prépare selon l'invention une émulsion ayant la composition suivante :

- polymère séquencé obtenu selon l'exemple 1 ou 2..... 18 g
- 20 - esters triglycéridiques des acides gras octa-et décanoïques 55 g
- cire microcristalline..... 3 g
- eau..... 24 g

- Cette émulsion est obtenue en dissolvant le polymère dans l'huile à 70° C et en y incorporant l'eau sous forte agitation et en refroidissant le mélange tout en agitant.
- 25

Après refroidissement l'émulsion est affinée en la passant sur un broyeur à cylindres.

30

35

40

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de polymères séquencés caractérisé par le fait que l'on effectue tout d'abord l'homopolymérisation partielle d'une quantité donnée d'un premier monomère en présence d'un catalyseur radicalaire ou d'un catalyseur d'oxydo-réduction; que l'on ajoute ensuite au mélange réactionnel une quantité donnée d'un second monomère; que l'on poursuit la réaction par copolymérisation desdits premier et second monomères; que l'on élimine ensuite du mélange réactionnel la quantité restante dudit premier monomère et qu'on achève la réaction par homopolymérisation dudit second monomère.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'au cours de l'homopolymérisation du second monomère on ajoute dans le mélange réactionnel une quantité donnée d'un troisième monomère; que l'on poursuit la copolymérisation du second et du troisième monomère; que l'on élimine ensuite du mélange réactionnel la quantité restante du second monomère et qu'enfin on achève la réaction par homopolymérisation du troisième monomère.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait qu'au cours de l'homopolymérisation du troisième monomère on ajoute une quantité donnée d'un nouveau monomère et que l'on poursuit la réaction selon le procédé jusqu'à homopolymérisation de ce nouveau monomère, cette opération étant répétée autant de fois qu'on le désire dans le but d'obtenir le polymère polyséquentiel que l'on recherche.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait que la réaction est effectuée en solution dans un solvant tel que le toluène, l'octane ou le nonane.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la réaction est effectuée en masse.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le catalyseur radicalaire est un catalyseur tel que l'azo-bis isobutyronitrile, le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxyde d'acétyle, ou tout autre composé de ce type.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le catalyseur d'oxydo-réduction est un catalyseur tel que le persulfate d'ammonium, le chlorure ferreux

DE/19 369

l'eau oxygénée, le bisulfite de sodium, ou tout autre composé de ce type.

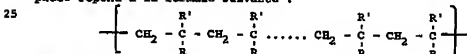
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait que l'on élimine la quantité restante de monomère à l'aide d'un solvant non miscible avec le milieu réactionnel et dans lequel le monomère que l'on cherche à éliminer est soluble sans que ledit solvant soit un solvant de l'autre monomère restant et du polymère déjà formé.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait qu'au moins un des monomères est un monomère à hydrogène mobile.

10. Polymère séquencé obtenu en particulier selon le procédé d'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins une séquence homopolymère d'un monomère lipophile, au moins une séquence homopolymère d'un monomère hydrophile, lesdites séquences étant reliées par au moins une séquence intermédiaire formée du copolymère monomère lipophile/monomère hydrophile.

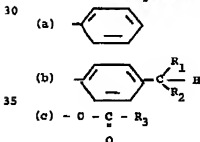
11. Polymère séquencé selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'au moins une des séquences lipophile et hydrophile est formé à partir d'un monomère à hydrogène mobile.

12. Polymère séquencé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé par le fait que la séquence lipophile répond à la formule suivante :



dans laquelle :

R est pris dans le groupe que constituent



R' représentant un atome d'hydrogène





R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> identiques ou différents représentent soit un atome d'hydrogène soit un radical alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

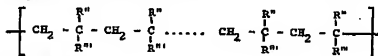
R<sub>3</sub> représente un radical alcoyle ayant de 3 à 17 atomes de carbone,

R<sub>4</sub> représente un radical méthyle ou éthyle,

R<sub>5</sub> représente une chaîne hydrocarbonée, saturée ayant de 4 à 18 atomes de carbone,

R<sub>6</sub> représente une chaîne hydrocarbonée, saturée de 4 à 26 atomes de carbone.

13. Polymère séquencé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11 caractérisé par le fait que la séquence hydrophile répond à la formule suivante :



dans laquelle :

R'' est pris dans le groupe que constituent :

(a) - COOH

(b) - COO - Y - N  $\begin{array}{l} \nearrow \text{R}'_1 \\ \searrow \text{R}'_2 \end{array}$

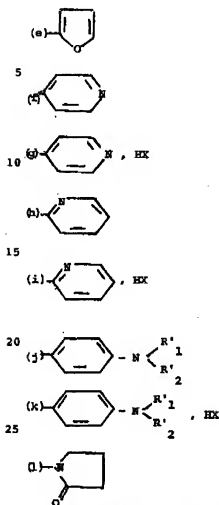
30 (c) - COO - Y - N  $\begin{array}{l} \nearrow \text{R}'_1 \\ \searrow \text{R}'_2 \end{array}$  , HX

(d) - COONH<sub>2</sub>

} R''' représentant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle

35

40



R'1 représentant un atome  
d'hydrogène

30 R'1 et R'2 identiques ou différents représentent soit un atome  
d'hydrogène soit un radical alcoyle inférieur ayant de 1 à 4 at-  
mes de carbone.

Y représente une chaîne hydrocarbonée saturée de 2 à 4  
atomes de carbone ou une chaîne hydrocarbonée de 2 à 4 atomes de  
35 carbone interrompue par des hétéroatomes tels que l'oxygène et  
le soufre,

HX représente un acide minéral ou organique pris dans le groupe  
que constituent : l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique,  
l'acide lactique et l'acide acétique.

40

14. Polymère selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la séquence hydrophile se présente sous forme neutralisée à l'aide d'une base minérale ou organique lorsque R<sup>n</sup> représente une fonction acide carboxylique libre.

5 15. Polymère selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la séquence hydrophile se présente sous forme d'un sel pris dans le groupe qui constitue les sels de sodium, de potassium et de magnésium, lorsque R<sup>n</sup> représente une fonction acide carboxylique libre.

10 16. Polymère selon la revendication 12, caractérisé par le fait que la séquence lipophile dérive de l'homopolymérisation d'un monomère lipophile pris dans le groupe qui constitue le styrène, le méthyl-4 styrène, le méthacrylate de lauryle, l'acrylate de lauryle, le stéarate de vinyle et le butanoate de vinyle.

15 17. Polymère selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la séquence hydrophile dérive de l'homopolymérisation d'un monomère hydrophile pris dans le groupe qui constitue la vinyl-2 pyridine, son chlorhydrate et son lactate; la vinyl-4 pyridine, son chlorhydrate et son lactate; le paradiéthylamino-styrène, son chlorhydrate et son lactate; le méthacrylate et acrylate de (N,N diméthylamino)-2 éthanol; le méthacrylate et acrylate de (N,N diéthylamino)-2 éthanol, le méthacrylate et acrylate de (N,N diéthylamino)-2 éthylglycol; l'acide acrylique; l'acrylamide et le méthacrylamide; et la N-vinylpyrrolidone.

20 18. Polymère selon l'une quelconque des revendications 10 à 17, caractérisé par le fait qu'il comporte environ 20 à 80% en poids du monomère lipophile et environ 20 à 80% en poids du monomère hydrophile.

25 19. Polymère selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, caractérisé par le fait que la séquence intermédiaire copolymère monomère lipophile/monomère hydrophile représente environ 5 à 50% en poids du poids total du polymère séquencé.

30 20. Composition cosmétique sous forme d'émulsion du type "eau dans l'huile" ou "huile dans l'eau", caractérisée par le fait qu'elle contient en tant qu'émulsifiant au moins un polymère séquencé selon l'une quelconque des revendications 10 à 19.

35 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que la proportion d'émulsifiant dans l'émulsion est comprise entre 5 et 20% en poids.

- 5           -les huiles hydrocarbonées comme l'huile de paraffine, de la vaseline filante, du perhydrosqualène, des solutions de cire microcristalline dans des huiles et l'huile de Purcellin,
- les huiles animales ou végétales comme l'huile de cheval, la graisse de porc, l'huile d'amande douce, l'huile de calliphylum, l'huile d'olive et l'huile d'avocat,
- 10           -les esters saturés non rancissables et pénétrants comme le palmitate d'isopropyle, le myristate d'isopropyle et le palmitate d'éthyle, l'adipate de diisopropyle et les triglycérides des acides octa et décanoïque.
- 15           23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que la phase "huile" contient également une cire prise dans le groupe que constituent la cire de Carnauba, la cire de Candelilla, la cire d'abeille, la cire microcristalline et l'osokérite.
- 20           27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre tout adjuvant cosmétique conventionnel et se présente sous forme de crèmes hydratantes, de fonds de teint, de fards, de crèmes fluides, de brillantines et de produits antisolaires.
- 25           28. Procédé de préparation d'une émulsion "eau-dans-l'huile" ou "huile-dans l'eau", selon l'une quelconque des revendications 20 à 27, caractérisé par le fait qu'après avoir mélangé le polymère séquencé à la partie "huile" à une température de 150°C, on ajoute sous agitation à ce mélange porté à 80°C, la
- 30           partie "eau" elle-même préalablement réchauffée à une température d'environ 80°C et qu'enfin on refroidit le mélange jusqu'à température ambiante, tout en agitant.
29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé par le fait que la partie eau est additionnée d'acide pris dans le
- 35           groupe que constituent l'acide acétique, l'acide lactique et l'acide chlorhydrique.
30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 28 et 29, caractérisé par le fait qu'en fin d'opération l'émulsion est passée sur un broyeur à cylindres pour l'affiner.
- 40